

固液界面における有機分子の自発的集合とその動的振舞

名古屋大学工学部

日比野政裕

生体分子の持つ特徴として、それらが自発的に集合体(すなわち、超分子)を形成し、規則性を持って並ぶという性質がある。このような規則構造の1つに2次元の配向膜がある。特に、固体/液体界面を利用すると、有機分子・生体分子を用いて2次元配向膜を作成することができる。これらの固液界面における有機・生体分子の2次元配向の問題は、吸着や粘着の研究分野においても、分子認識や生体物質の認識または新素材の研究においても重要な問題として注目されている。さらに、分子の2次元配向を制御することができれば、工業レベルでの応用が可能である。

近年開発された走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いると、この2次元配向膜を原子・分子レベルで直接観察を行えるようになった。STMとは原子レベルで先端が鋭い探針と試料間にバイアス電圧をかけ、この間に流れるトンネル電流を一定量にした状態を保ちながら試料表面に沿って探針を走査し、試料表面の形状を原子・分子レベルの分解能で直接観察できる顕微鏡である。このSTMによる直接観察は、有機・生体分子からなる2次元配向膜の形成機構を分子レベルから検討し理解することが可能になったことを意味する。ここでは、固液界面で有機分子が基板に物理吸着することによって形成する2次元配向膜の1つの簡単なモデルとして、両親媒性の脂肪酸分子からなる単分子膜のSTM観察について述べる。

2次元配向膜の作成には、溶液とグラファイト基板との界面を用いた。脂肪酸を溶媒(フェニルオクタン)に溶かし、グラファイト基板表面に展開すると、脂肪酸分子はグラファイト基板上に自発的に2次元配向膜を形成する。STMの探針を溶液中に入れた状態でSTMを動作させ、この配向膜の直接観察を行った。

図1は飽和脂肪酸のアラキジン酸($C_{19}H_{39}COOH$)の像である^{1,2)}。炭化水素鎖に相当する部分が明るく帯状に見えており、この帯の境界の暗い帯はカルボキシル基に相当する。この明るい帯をよく見ると、帯に垂直にアラキジン酸1分子の炭化水素に相当する19個のスポットがあることが分かる。詳細なSTM観察から、アラキジン酸分子の炭化水素鎖はall-trans状態でまっすぐ伸び、カルボキシル基のところでは2つのアラキジン酸分子は水素結合によってダイマーを形成していることが分かった。図2は不飽和脂肪酸のエライジン酸($C_{18}H_{33}CH=CH(CH_2)_7COOH$)のSTM像である^{1,2)}。アラキジン酸のSTM像とよく似ているが、明るい帯の中央にさらに明るい点が見える。この明るい点はエライジン酸の炭化水素鎖の中央の2重結合に相当する。これらの結果は、脂肪酸分子の個々の官能基がSTM観察によって識別できることを示す。

さらに、この脂肪酸単分子膜のSTM観察から、いくつかの興味深い結果が得られた。脂肪酸単分子膜のドメイン境界付近においては、分子の吸着と脱離の過程が観

察された³⁾。脂肪酸単分子膜の小さなドメインは、時間が経つに従って縮小し、消滅する(図3)³⁾。また、炭化水素鎖の長さの異なった2種類の脂肪酸の混合系においては、隣り合った2種類のラメラ間で、互いの分子の配置が交換することが観察された⁴⁾。これらの観察された現象は、2次元配向膜を形成する有機分子間に働く相互作用、及び、基板と有機分子間に働く相互作用を考える上で重要な情報になる。

References

1. M. Hibino, A. Sumi and I. Hatta, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 610-614 (1995).
2. M. Hibino, A. Sumi and I. Hatta, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3354-3359 (1995).
3. M. Hibino, A. Sumi and I. Hatta, Thin Solid Films **273**, 272-278 (1995).
4. M. Hibino, A. Sumi and I. Hatta, Thin Solid Films **281-282**, 594-597 (1995).

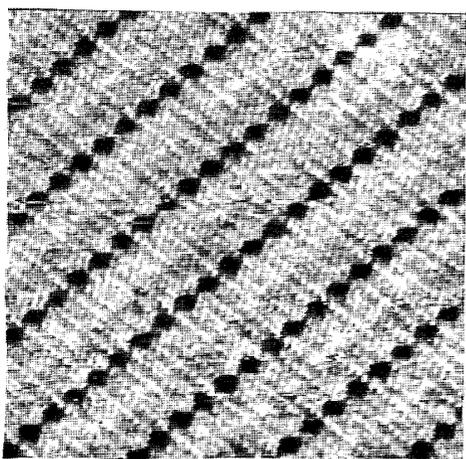


図1 アラキジン酸(14nm×14nm)

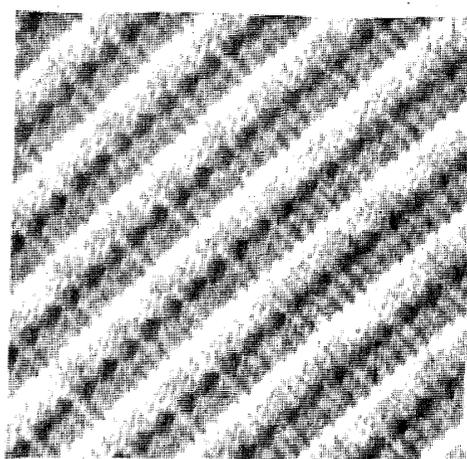


図2 エライジン酸(14nm×14nm)

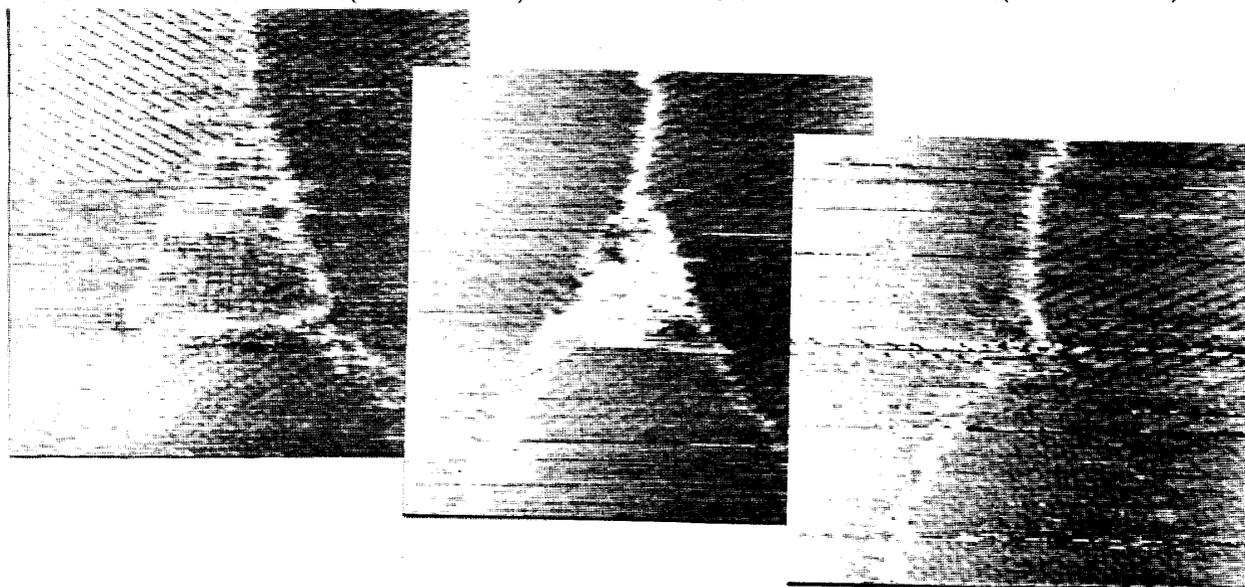


図3 脂肪酸の単分子膜の連続したSTM像(100nm×100nm)。1画面あたり50秒で走査した。中央の3角形のドメインが消失していく様子が見られる。